

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158563

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

C22B 11/02
B09B 3/00
B09B 5/00
C22B 7/00

(21)Application number : 09-330305

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 01.12.1997

(72)Inventor : KASUYA MASAYUKI
OKAZAKI YUICHI**(54) METHOD OF RECOVERY OF NOBLE METAL FROM METAL CARRIER CATALYTIC CONVERTER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of recovering noble metal in a metal carrier without using chemical solutions and liquid nitrogen and further without breaking a honeycomb body.

SOLUTION: A metal carrier of a metal carrier catalytic converter is heated to the high temp. and then rapidly cooled by water cooling, by which a wash coat layer containing noble metal is peeled off from the metal carrier. It is preferable to regulate the heating temp. of the metal carrier to 800-1400° C. Moreover, it is desirable that the cooling of the metal carrier by water cooling is performed by injecting water into the gass passage of the honeycomb body of the metal carrier, and further, it is more desirable to regulate the amount of water to be injected into the honeycomb body to 10 to 50 l/min.cm² per cross-sectional area of the honeycomb body.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158563

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 2 B 11/02

C 2 2 B 11/02

B 0 9 B 3/00

7/00

B

5/00

Z A B

B 0 9 B 3/00

3 0 3 B

C 2 2 B 7/00

5/00

Z A B Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-330305

(22) 出願日

平成9年(1997)12月1日

(71) 出願人

000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者

精谷 雅幸

東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社

名古屋製鐵所内

(72) 発明者

岡崎 裕一

東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社

名古屋製鐵所内

(74) 代理人

弁理士 岸田 正行 (外3名)

(54) 【発明の名称】 メタル担体触媒コンバータからの貴金属回収方法

(57) 【要約】

【課題】 薬液を使用せず、液体窒素も使用せずに、更にメタルハニカム体を破壊しないでメタル担体中の貴金属を回収する方法を提供する。

【解決手段】 メタル担体触媒コンバータのメタル担体を高温に加熱し、次いで該メタル担体を水冷によって急速に冷却して該メタル担体から貴金属を含有したウォッシュコート層を剥離することを特徴とするメタル担体触媒コンバータからの貴金属回収方法である。メタル担体の加熱温度は800℃以上1400℃以下とすることが好ましい。また、メタル担体の水冷による冷却は、加熱したメタル担体のハニカム体のガス流路に水を噴射注入して行うことが好ましく、ハニカム体へのハニカム体断面積当りの水の注入量は、10～50リットル/分・cm² とすることがより好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタル担体触媒コンバータのメタル担体を高温に加熱し、次いで該メタル担体を水冷によって急速に冷却して該メタル担体から貴金属を含有したウォッシュコート層を剥離することを特徴とするメタル担体触媒コンバータからの貴金属回収方法。

【請求項 2】 メタル担体の加熱温度は 800℃以上 1400℃以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のメタル担体触媒コンバータからの貴金属回収方法。

【請求項 3】 メタル担体の水冷による冷却は、加熱したメタル担体のハニカム体のガス流路に水を噴射注入して行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のメタル担体触媒コンバータからの貴金属回収方法。

【請求項 4】 ハニカム体へのハニカム体断面積当りの水の注入量は、10～50 リットル/分・cm²であることを特徴とする請求項 3 に記載のメタル担体触媒コンバータからの貴金属回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、使用済みのメタル担体触媒コンバータのメタル担体から貴金属を含有したウォッシュコート層を分離回収することによりメタル担体触媒コンバータから貴金属を回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】内燃機関の排気ガス浄化用触媒コンバータに用いられる触媒担体としては、セラミックス担体とメタル担体とがある。メタル担体は、耐熱合金を用いた平箔と波箔とを交互に巻き回して円筒形のハニカム体とし、このハニカム体を円筒形の金属製の外筒に装入してメタル担体とする。このメタル担体のガス通路となるハニカム体のセルの金属箔の表面に、ウォッシュコート層と呼ばれるポーラスな γ-アルミナ層をコーティングし、このウォッシュコート層に貴金属から成る触媒をしみ込ませる方法、または貴金属を含んだウォッシュコート層をメタル担体にコーティングする方法等がある。メタル担体に触媒を担持させている。この触媒コンバータを内燃機関の排気ガス経路に配置して排気ガスの浄化を行う。

【0003】使用済みとなった触媒コンバータは、そのまま廃棄処理あるいはスクラップとして処理することも可能であるが、触媒コンバータから貴金属を回収できれば、製造コストを削減できるとともに貴金属の省資源に役立てることができる。

【0004】メタル担体から貴金属を回収する方法として、触媒を担持したメタル担体をアルカリ溶液中で熱処理し、メタル担体から貴金属担持アルミナコート層を剥離した後、このアルミナコート層を強酸で処理する貴金属の回収方法が特公平 6-55277 号公報に開示されている。また、メタル担体を硝酸水溶液中で加熱してウォッシュコート層をメタル担体から剥離させた後、触媒

成分を回収する方法が特開平 3-154640 号公報に開示されている。いずれの方法も、薬液中での熱処理を伴うため、取り扱い作業の安全及び環境対策を行う必要があり、コストアップを避けることはできない。

【0005】メタル担体を液体窒素中で冷却した後にハンマーミルで破砕し、その後担体金属と触媒層とを水洗によって分離する方法が特開平 4-998262 号公報に開示されている。この方法も、液体窒素を用いるため、取り扱い作業の安全及び環境対策を行う必要があり、コストアップを避けることはできない。また、メタル担体を破壊せずに貴金属を回収できれば、メタル担体のメタルハニカム体は再度ハニカム体として利用することができるが、本方法によればこのようなハニカム体の再利用を図ることができない。

【0006】セラミックス担体の場合は、使用済みのセラミックス担体を破砕する。この際、触媒部分はセラミックス部分に比較して微細に破壊されるので、篩い分けを行って篩下から触媒部分を回収する。篩上のセラミックス部分に付着したまま廃棄される触媒部分も多く、回収効率は高くない。また、担体は破壊されてしまうので、担体を再利用することはできない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】メタル担体から貴金属を回収するに当って、薬液を使用せず、液体窒素も使用せずに貴金属が回収できれば、回収のための取り扱い上の作業の安全及び環境対策を行う必要がなくなり、回収に要する費用を削減することができる。また、メタルハニカム体を破壊しないで貴金属を回収することができれば、ハニカム体の再利用も図ることができる。

【0008】本発明は、薬液を使用せず、液体窒素も使用せずに、更にメタルハニカム体を破壊しないでメタル担体中の貴金属を回収する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決することを目的になされたものであり、その要旨とするところは、メタル担体触媒コンバータのメタル担体を高温に加熱し、次いで該メタル担体を水冷によって急速に冷却して該メタル担体から貴金属を含有したウォッシュコート層を剥離することを特徴とするメタル担体触媒コンバータからの貴金属回収方法である。メタル担体の加熱温度は 800℃以上 1400℃以下とすることが好ましい。また、メタル担体の水冷による冷却は、加熱したメタル担体のハニカム体のガス流路に水を噴射注入して行うことが好ましく、ハニカム体へのハニカム体断面積当りの水の注入量は、10～50 リットル/分・cm²とすることがより好適である。

【0010】これにより、メタル担体のウォッシュコート層は高温から急速に冷却され、金属層とウォッシュコート層の熱膨張率の差、及び水が蒸発するときの体積膨

張に伴う衝撃を利用することにより、メタルハニカム体からウォッシュコート層を剥離することができる。薬液類を用いないので取り扱いが容易であり、環境を破壊する心配もない。メタルハニカム体は破碎しないので、再利用することが可能である。

【0011】

【発明の実施の形態】メタル担体は、図1に示すように厚み50 μ m前後のステンレス鋼箔を用い、該鋼の平箔と該平箔をコルゲート加工した波箔とを交互に巻き回してハニカム体が形成されている。波形のピッチは1.3mm程度、高さは2.5mm程度である。該ハニカム体のガス通路となる箔の表面に γ アルミナよりなるウォッシュコート層が50 μ m程度の厚みでコーティングされている。該ウォッシュコート層はポーラスであり、ウォッシュコート層の内部にPt、Pd、Rh等の貴金属が担持されている。

【0012】メタル担体のメタル部分は熱膨張係数が約 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、ウォッシュコート層部分は約 $0.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であって両者の熱膨張率の差が大きい。従って、メタル担体を高温に加熱した段階でメタル部分とウォッシュコート層との間には熱膨張差に起因する大きな熱応力が発生し、ウォッシュコート層は引っ張り応力を受けている。この状態から水冷による急速冷却を行うと、ウォッシュコート層の表層から冷却されて収縮し、一挙に熱応力が増加する。元来、ウォッシュコート層はセラミックス(γ -アルミナ)であって脆く、熱応力の増加によってウォッシュコート層が破壊し、メタル層から剥離する。

【0013】更に、高温のメタル担体に接触した水は急速に蒸発し、水が水蒸気に変化するに際しての体積膨張による爆発力がメタル担体に衝撃を与えるので、ウォッシュコート層の破壊が助長される。

【0014】本発明の貴金属回収方法の実施に当たっては、使用済みのメタル担体を回収し、次いで該メタル担体を熱処理炉で加熱する。加熱温度は800 $^{\circ}\text{C}$ 以上1400 $^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。800 $^{\circ}\text{C}$ 以上とする理由は、800 $^{\circ}\text{C}$ 未満ではウォッシュコート層のメタル層からの剥離性が悪化するからである。1400 $^{\circ}\text{C}$ 以下とする理由は、1400 $^{\circ}\text{C}$ を超えるとメタル担体が溶融してしまうからである。加熱温度は、より好ましくは1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上とする。1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上であればより剥離性が向上するからである。加熱方式及び熱処理中の雰囲気は特に問わない。電気加熱方式、バーナー加熱方式等、いずれの加熱方式を採用してもよい。

【0015】所定の温度に到達したメタル担体は、直ちに水冷によって急冷する。ハニカム体の内部まで300 $^{\circ}\text{C}$ /秒から600 $^{\circ}\text{C}$ /秒の冷却速度で急冷できる方法であれば水冷の方法は問わない。300 $^{\circ}\text{C}$ /秒以上とする理由は、ウォッシュコート層のメタル層からの剥離性が向上するからであり、600 $^{\circ}\text{C}$ /秒以下とする理由は急

冷により生じる熱応力でメタル担体が破壊するのを防止するためである。

【0016】水冷方法は、加熱したメタル担体のハニカム体のガス流路に水を噴射注入して行う方法が最も好ましい。これにより、ハニカム体の内部まで高速で水を通過させることができ、急速にハニカム体の熱を奪って冷却することができる。ハニカム体へのハニカム体断面積当りの水の注入量を10~50リットル/分 \cdot cm 2 とすることにより、必要なハニカム体の冷却速度を得ることができる。水の注入量を10リットル/分 \cdot cm 2 以上とすればハニカム体の冷却速度を300 $^{\circ}\text{C}$ /秒以上とすることができ、水の注入量を50リットル/分 \cdot cm 2 以下とすればハニカム体の冷却速度を600 $^{\circ}\text{C}$ /秒以下とすることができる。上記の注入量で冷却水を供給するためには、高圧の水を大量にメタル担体のセル(ハニカム体のガス通路)に流し込むことが必要である。また、高圧水を用いることにより、冷却水を一方向からセル内に高圧で流し込むことが可能となり、冷却水の流出側にウォッシュコートを積極的に剥離し排除することができる。

【0017】メタル担体の急冷は、大量の水が循環する水槽の中に高温のメタル担体を浸漬させる方法でも行うことができる。この場合、短時間でハニカム体の内部まで水が浸入することができないので、ハニカム体の中心部において、ハニカム体のガス流路に水を噴射注入する上記の方法にくらべてウォッシュコートの剥離率は劣る。

【0018】また、1回の加熱と急冷で十分な剥離が完了しない場合でも、加熱と急冷を2回ないし3回繰り返すことによって剥離率を100%まで向上させることが可能である。

【0019】貴金属を含んだウォッシュコート層は、メタル部分から剥離して水中に混入した形で回収される。この液を濾過することでウォッシュコート層を回収することができ、電解精製法等によって貴金属を回収する。

【0020】ウォッシュコート層の剥離が完了したハニカム体は、それ自体としては破損せずに元の形状が保持される。従って、再度ウォッシュコート層を付着させることによって自動車用のメタル担体として再生させることが可能である。

【0021】

【実施例】厚さ50 μ mのステンレス平箔と波箔とを巻き回し、直径8.9mm、長さ120mmとした使用済みのメタル担体から貴金属の回収を行った。メタル担体から外筒を除去したハニカム体(触媒を含む)の重量が1000g、このハニカム体に付着したウォッシュコート層は100g、貴金属の量は分析結果によるとPtが2g、Pdが10g、Rhが0.5gである。

【0022】ハニカム体を大気加熱炉にて1000 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。その後、炉から取り出し、圧力10kg/c

$\text{m}^2 \text{ G}$ 、流量1000リットル/分の高圧水を噴射水がハニカム体のガス通路を通過して排出されるようにハニカム体に噴射した。ハニカム体の単位断面積当たりの水量は16リットル/分・ cm^2 であり、このときのハニカム体の冷却速度は320℃/分であった。第1回の処理では、ウォッシュコート層の90%が除去された。その後、加熱と高圧水の噴射を繰り返し、ウォッシュコート層除去量は2回目後で98%、3回目後で100%であった。

【0023】噴射後の水を回収し、混濁物を濾過することによって剥離したウォッシュコート層を回収した。最終的に、ウォッシュコート層の回収率は95%であった。回収したウォッシュコート層から、電解精製法によって貴金属を回収した。各貴金属の回収率はPtが90%、Pdが90%、Rhが80%であった。

【0024】ウォッシュコート層の剥離が完了した後のハニカム体の形状はまったく損傷が見られず、再度のメタル担体としての使用が十分に可能な状態であった。

【0025】

【発明の効果】メタル担体触媒コンバータのメタル担体を高温に加熱し、次いで該メタル担体を水冷によって急速に冷却して該メタル担体から貴金属を含有したウォッシュコート層を剥離することにより、薬液を使用せず、液体窒素も使用せずに、メタル担体中の貴金属を回収することができ、回収のための取り扱い上の作業の安全及び環境対策を行う必要がなくなり、回収に要する費用を削減することができた。また、メタルハニカム体を破壊しないで貴金属を回収することができ、ハニカム体の再利用を図ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】ハニカム体断面の一部を拡大した図である。

【符号の説明】

- 1 ハニカム体
- 2 平箔
- 3 波箔
- 4 ウォッシュコート層
- 5 ガス通路

【図1】

